

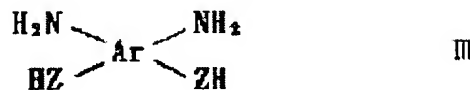
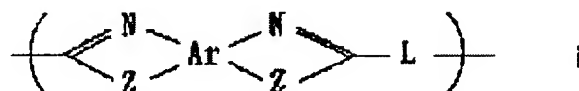
# POLYBENZOXAZOLE POLYMER OR POLYBENZOTHAZOLE POLYMER AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP11322929  
**Publication date:** 1999-11-26  
**Inventor:** KOSEKI TOKUAKI; TAGUCHI HIROAKI  
**Applicant:** TOYOBO CO LTD  
**Classification:**  
 - **International:** C08G73/22; C08G75/32  
 - **European:**  
**Application number:** JP19980140190 19980521  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP11322929

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a novel polymer having high transparency and high heat resistance by selecting a polymer comprising specified structural units.

**SOLUTION:** There is provided a novel polybenzoxazole or polybenzothiazole homopolymer comprising repeating structural units represented by formula I. This homopolymer is prepared by polymerizing a dicarboxylic acid compound represented by formula II and a tetrafunctional aromatic compound represented by formula III. In the formulae, L is a skeleton of 2,3-norbornane, 2,3-perhydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene, 2,3-perhydro-1,4:5,8:9,10-trimethanoanthracene, 2,3-decalin, 1,4-decalin, 2,6-decalin, 1,6-diamantane, 4,9-diamantane, 1,4-diamantane, 11,12-dihydroethanoanthracene, or 11,12-perhydroethanoanthracene; Z is O or S; and Ar is a benzene, pyridine or naphthalene ring.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322929

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 73/22  
75/32

C 0 8 G 73/22  
75/32

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-140190

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月21日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 小関 徳昭

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田口 裕朗

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

(54) 【発明の名称】 ポリベンゾオキサゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポリマー、およびその製造方法

(57) 【要約】

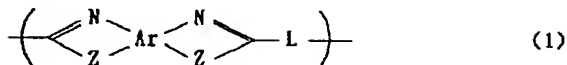
【課題】 高透明性と高耐熱性を有する新規なポリベン  
ゾオキサゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポ  
リマー、およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 大きな分子容を有する特定の嵩高い構造  
をポリマーに導入することにより、高透明性と高耐熱性  
がバランスしたポリベンゾオキサゾールポリマーまたは  
ポリベンゾチアゾールポリマーを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

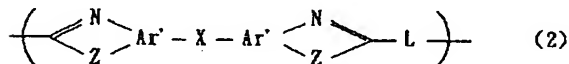
【化1】



(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Arはベンゼン環、ビリジン環またはナフタレン環を示す。)で表される構造単位からなるポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマー。

【請求項2】 式(2)

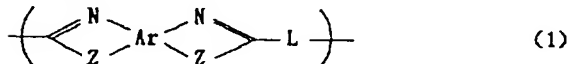
【化2】



(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Ar'はベンゼン環を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在しない。)で表される構造単位からなるポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマー。

【請求項3】 式(1)

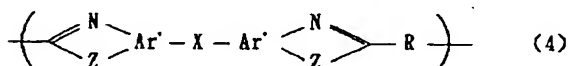
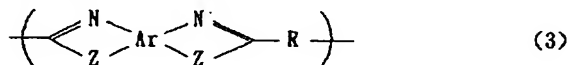
【化3】



(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジ

アマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Arはベンゼン環、ビリジン環またはナフタレン環を示す。)で表される構造単位および式(3)-(5)

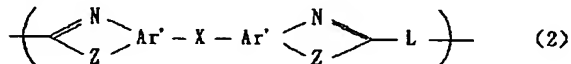
【化4】



【式中、Rはそれぞれp-フェニレン、m-フェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン、2, 6-デカリン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレンまたはAr'''-Y-Ar''' (式中、Ar'''はベンゼン環を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはYは存在しない。)を示し、Arはベンゼン環、ビリジン環またはナフタレン環を示し、Ar'はベンゼン環を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在せず、Ar''はベンゼン環またはビフェニル環を示す。)で表される3種の構造単位から選ばれる少なくとも一つの構造単位とを含有することを特徴とするポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマー。

【請求項4】 式(2)

【化5】

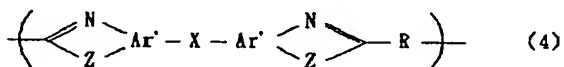
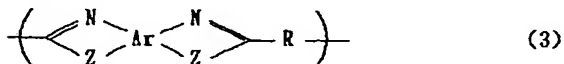


(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Ar'はベンゼン環を示し、Xは酸素原子、硫黄原

3

子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在しない。)で表される構造単位および式(3)-(5)

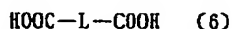
【化6】



【式中、Rはそれぞれp-フェニレン、m-フェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン、2, 6-デカリル、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレンまたは $\text{Ar}''' - \text{Y} - \text{Ar}'''$  (式中、 $\text{Ar}'''$  はベンゼン環を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはYは存在しない。)を示し、Arはベンゼン環、ピリジン環またはナフタレン環を示し、Ar' はベンゼン環を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在せず、Ar'' はベンゼン環またはビフェニル環を示す。】で表される3種の構造単位から選ばれる少なくとも一つの構造単位とを含有することを特徴とするポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマー。

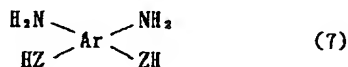
【請求項5】 式(6)

【化7】



【式中、Lは請求項1の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物および式(7)

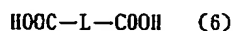
【化8】



【式中、ZおよびArは請求項1の記載と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物とを重合させることを特徴とする請求項1記載のポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマーの製造方法。

【請求項6】 式(6)

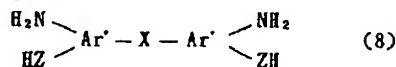
【化9】



10

【式中、Lは請求項2の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物および式(8)

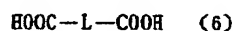
【化10】



【式中、Z、Ar' およびXは請求項2の記載と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物とを重合させることを特徴とする請求項2記載のポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマーの製造方法。

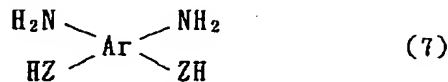
【請求項7】 (A) 式(6)

【化11】



【式中、Lは請求項3の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、(B) 式(7)

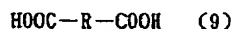
【化12】



20

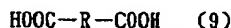
【式中、ZおよびArは請求項3の記載と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物、および次の(i)-(iii)から選ばれる少なくともひとつを重合させることを特徴とする請求項3記載のポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマーの製造方法。(C) (i) 式(9)

【化13】



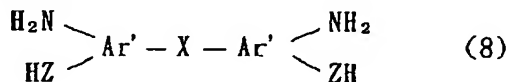
【式中、Rは請求項3の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、(ii) 式(9)

【化14】



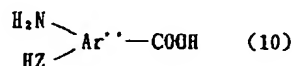
【式中、Rは請求項3の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物および式(8)

【化15】



【式中、Z、Ar' およびXは請求項3の記載と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物、(iii) 式(10)

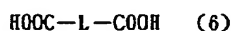
【化16】



【式中、ZおよびAr''は請求項3の記載と同義である。】で表される3官能性芳香族化合物。

【請求項8】 (A) 式(6)

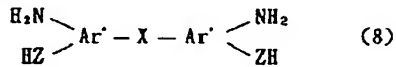
【化17】



50

【式中、Lは請求項4の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、(B)式(8)

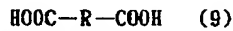
【化18】



【式中、Z、Ar' およびXは請求項4の記載と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物、および次の(i) - (iii) から選ばれる少なくともひとつを重合させることを特徴とする請求項4記載のポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマーの製造方法。

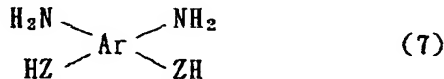
(C) (i) 式(9)

【化19】



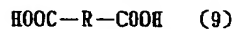
【式中、Rは請求項4の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、および式(7)

【化20】



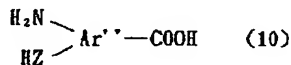
【式中、ZおよびArは請求項4の記載と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物、(ii)式(9)

【化21】



【式中、Rは請求項4の記載と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、(iii)式(10)

【化22】



【式中、ZおよびAr'は請求項4の記載と同義である。】で表される3官能性芳香族化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高高い構造を主鎖に有するポリベンゾオキサゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポリマーに関する。さらに詳細には透明性に優れ、かつ耐熱性に優れた新規なポリベンゾオキサゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポリマーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、マルチメディアへの対応として高透明性、低複屈折性の光学材料の開発が盛んに行われている。そのような例として、高分子Vol. 45, p 652 (1996)には非晶性環状ポリオレフィンが記載されているが、成形性及び耐衝撃性の点で不十分である。

【0003】また、特開昭62-292830号公報、プラスチックエージ 6月号、p. 132 (1996)

には主鎖に対して芳香環が垂直な構造を有するモノマー

を共重合したポリエステルが記載されている。また、他の用途として特開平7-70871号公報、特開平7-133509号公報には脂環族系の高高いモノマーをポリエステルに共重合し、屈折率を低下させることにより深色性に優れた繊維用ポリエステルへ展開した例が記載されている。さらに、特開平3-97709号公報には脂環族構造を有する高ガラス転移点ポリエステルの例が記載されている。

【0004】他方、材料への高耐熱性や高物性への要求は高まる一方であり、有機物中最も耐熱性の高いポリマーが注目され、その開発が盛んに行われている。そのような例として、米国特許第4533724号、米国特許第4533692号、米国特許第4533693号、特表昭60-500538号公報、特開平6-316633号公報および特開平6-316634号公報等が挙げられる。また、Advances in Polymer Science, Vol. 117, p. 278にはかた伏化合物から誘導される透明性のポリベンゾチアゾールが記載されているが、幅広く十分な検討はなされていない。このように、高透明性と高耐熱性をバランスさせたポリマーはいまだ実用レベルではない。

【0005】

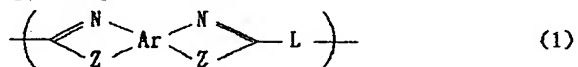
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、上記問題点を解決し、高透明性と高耐熱性を有する新規なポリベンゾオキサゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポリマーを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定の高高い構造を含有するポリマーが高透明性と高耐熱性の両者を満足することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)式(1)

【0007】

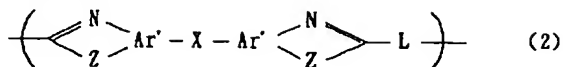
【化23】



【0008】(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Arはベンゼン環、ピリジン環またはナフタレン環を示す。)で表される構造単位からなるポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマー、(2)式(2)

【0009】

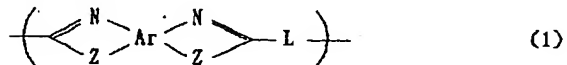
【化24】



【0010】(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Ar' はベンゼン環を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在しない。) で表される構造単位からなるポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマー、(3)式(1)

【0011】

【化25】

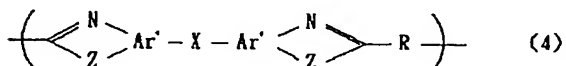
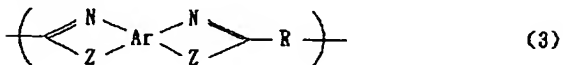


【0012】(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Ar はベンゼン環、ピリジン環またはナフタレン環を示す。) で表される構造単位および式

(3) - (5)

【0013】

【化26】



【0014】[式中、Rはそれぞれp-フェニレン、m

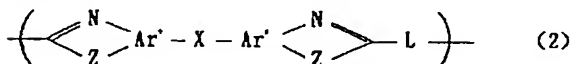
(5)

特開平11-322929

-フェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン、2, 6-デカリン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレンまたはAr''' - Y - Ar''' (式中、Ar''' はベンゼン環を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはYは存在しない。) を示し、Ar はベンゼン環、ピリジン環またはナフタレン環を示し、Ar' はベンゼン環を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在せず、Ar'' はベンゼン環またはビフェニル環を示す。) で表される3種の構造単位から選ばれる少なくとも一つの構造単位とを含有することを特徴とするポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマー、(4)式(2)

【0015】

【化27】

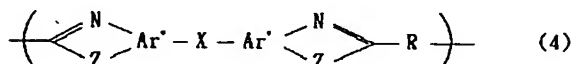
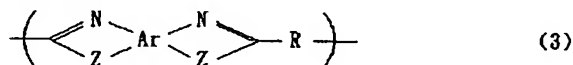


【0016】(式中、Lは2, 3-ノルボルナン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン骨格、2, 3-バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン骨格、2, 3-デカリン骨格、1, 4-デカリン骨格、2, 6-デカリン骨格、1, 6-ジアマンタン骨格、4, 9-ジアマンタン骨格、1, 4-ジアマンタン骨格、11, 12-ジヒドロエタノアントラセン骨格または11, 12-バーヒドロエタノアントラセン骨格を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Ar' はベンゼン環を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在しない。) で表される構造単位および式

(3) - (5)

【0017】

【化28】



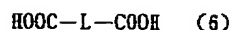
【0018】[式中、Rはそれぞれp-フェニレン、m

9

ーフェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン、2, 6-デカリル、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレンまたは  $Ar''' - Y - Ar'''$  (式中、 $Ar'''$  はベンゼン環を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはYは存在しない。)を示し、 $Ar$  はベンゼン環、ピリジン環またはナフタレン環を示し、 $Ar'$  はベンゼン環を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、Xは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、2, 2-プロピリデン基または1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基を示すか、あるいはXは存在せず、 $Ar''$  はベンゼン環またはビフェニル環を示す。]で表される3種の構造単位から選ばれる少なくとも一つの構造単位とを含有することを特徴とするポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマー、(5)式(6)

[0019]

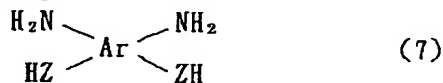
[化29]



[0020] [式中、Lは前記(1)と同義である。]で表されるジカルボン酸化合物および式(7)

[0021]

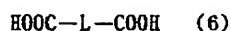
[化30]



[0022] [式中、Zおよび $Ar$ は前記(1)と同義である。]で表される4官能性芳香族化合物とを重合させることを特徴とする前記(1)のポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマーの製造方法、(6)式(6)

[0023]

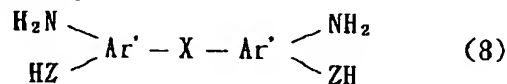
[化31]



[0024] [式中、Lは前記(2)と同義である。]で表されるジカルボン酸化合物および式(8)

[0025]

[化32]

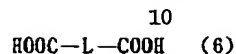


[0026] [式中、Z、 $Ar'$  およびXは前記(2)と同義である。]で表される4官能性芳香族化合物とを重合させることを特徴とする前記(2)のポリベンゾオキサゾールホモポリマーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマーの製造方法、(7)(A)式(6)

[0027]

[化33]

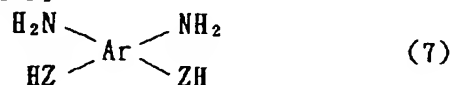
10



[0028] [式中、Lは前記(3)と同義である。]で表されるジカルボン酸化合物、(B)式(7)

[0029]

[化34]

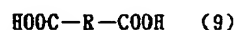


[0030] [式中、Zおよび $Ar$ は前記(3)と同義である。]で表される4官能性芳香族化合物、および次の(i)-(iii)から選ばれる少なくともひとつを重合させることを特徴とする前記(3)のポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマーの製造方法。

(C) (i) 式(9)

[0031]

[化35]

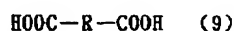


20

[0032] [式中、Rは前記(3)と同義である。]で表されるジカルボン酸化合物、(ii)式(9)

[0033]

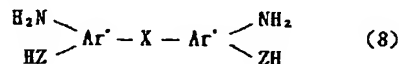
[化36]



[0034] [式中、Rは前記(3)と同義である。]で表されるジカルボン酸化合物および式(8)

[0035]

[化37]

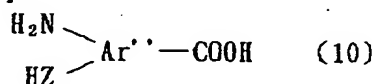


30

[0036] [式中、Z、 $Ar'$  およびXは前記(3)と同義である。]で表される4官能性芳香族化合物、(i) (ii) 式(10)

[0037]

[化38]

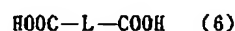


40

[0038] [式中、Zおよび $Ar''$ は前記(3)と同義である。]で表される3官能性芳香族化合物、および(8)(A)式(6)

[0039]

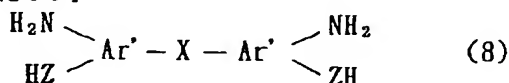
[化39]



[0040] [式中、Lは前記(4)と同義である。]で表されるジカルボン酸化合物、(B)式(8)

[0041]

[化40]



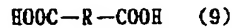
11

【0042】【式中、Z、Ar' およびXは前記(4)と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物、および次の(i) - (iii) から選ばれる少なくともひとつを重合させることを特徴とする前記(4)のポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマーの製造方法。

(C) (i) 式(9)

【0043】

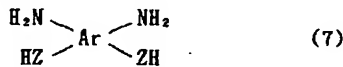
【化41】



【0044】【式中、Rは前記(4)と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、および式(7)

【0045】

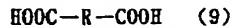
【化42】



【0046】【式中、ZおよびArは前記(4)と同義である。】で表される4官能性芳香族化合物、(ii)式(9)

【0047】

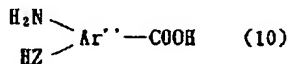
【化43】



【0048】【式中、Rは前記(4)と同義である。】で表されるジカルボン酸化合物、(iii)式(10)

【0049】

【化44】



【0050】【式中、ZおよびAr''は前記(4)と同義である。】で表される3官能性芳香族化合物に関する。

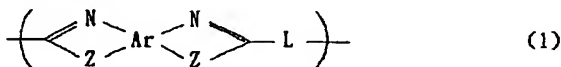
【0051】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。

式(1)

【0052】

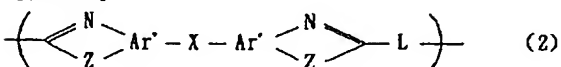
【化45】



【0053】または、式(2)

【0054】

【化46】



【0055】【式中、L、Z、Ar、Ar' およびXは前記と同義である。】で表される構造単位の原料の1つ

12

としては、炭素数7以上の多環式構造を有するジカルボン酸化合物が挙げられる。炭素数6以下であると分子容の点から嵩高さが不十分となり、ポリベンゾオキサゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポリマーの透明性に支障を来たすため望ましくない。炭素数7以上の多環式構造を有するジカルボン酸化合物の具体例としては、ノルボルナン-2, 3-トランス-ジカルボン酸、バーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3-トランス-ジカルボン酸、バーヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン-2, 3-トランス-ジカルボン酸、デカリン-2, 3-ジカルボン酸、デカリン-1, 4-ジカルボン酸、デカリン-2, 6-ジカルボン酸、ジアマantan-1, 6-ジカルボン酸、ジアマantan-4, 9-ジカルボン酸、ジアマantan-1, 4-ジカルボン酸、ジヒドロエタノアントラセン-11, 12-ジカルボン酸、バーヒドロエタノアントラセン-11, 12-ジカルボン酸等のジカルボン酸化合物が挙げられる。また、ジカルボン酸化合物の誘導体であるデカリン-2, 3-ジカルボン酸クロリド等のジカルボン酸ハライド化合物、デカリン-2, 3-ジカルボン酸ジメチルエステル等のジカルボン酸エステル化合物、デカリン-2, 3-ジカルボン酸ナトリウム塩等のジカルボン酸金属塩、またはジカルボン酸のカルボキシル基がシアノ基に置換したジシアノ化合物(例えば、デカリン-2, 3-ジニトリル)等を用いることもできる。

【0056】当該ジカルボン酸化合物は、脂環を2~6個含む多環式化合物であるため大きな分子容を示すと共に、脂環によって共役系を断ち切り透明性を誘起するものと推定される。当該ジカルボン酸化合物は使用する前に約10ミクロン以下に粉碎しておくことが、重合系への溶解性の点から好ましい。

【0057】式(1)または式(2)で表される構造単位のもう一方の原料としては、例えば、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 5-ジアミノヒドロキノ、1, 4-ジチオ-2, 5-ジアミノベンゼン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 5-ジアミノ-2, 6-ピリジンジオール、または1, 5-ジアミノ-2, 6-ナフタリンジオール等の4官能性芳香族化合物が挙げられる。これら原料化合物は、酸化反応を抑制するために塩酸、リン酸等の無機酸塩の形態で用いることが好ましい。

【0058】本発明のポリベンゾオキサゾールホモポリ



マーまたはポリベンゾチアゾールホモポリマー（以下、ホモポリマーと略する。）において、上記ジカルボン酸成分および4官能性芳香族成分は、通常等モル配合されるが、必要に応じて一方の成分を多少増減させることができる。例えば、4官能性芳香族成分1モルに対して、ジカルボン酸成分を好ましくは0.95～1.05モル、より好ましくは0.975～1.025モル重合させることである。

【0059】本発明のホモポリマーは、上記2種類の原料化合物を強酸性溶媒中で重合させることにより製造することができる。本発明のホモポリマーは剛直性が高いため、通常の溶媒にはほとんど溶解せず、強酸性溶媒の使用が必須である。強酸性溶媒としては、例えば、ポリリン酸、メタンスルホン酸、クロル硫酸、98%以上の硫酸、フルオロ硫酸等を挙げることができる。原料化合物の溶解性、脱水剤としての働きおよび副反応の抑制という点からポリリン酸を使用するのが好ましい。

【0060】また、本発明のホモポリマーの製造方法を以下に示す。強酸性溶媒100重量部に対して、多環式ジカルボン酸を5～50重量部、好ましくは10～40重量部、4官能性芳香族化合物を5～50重量部、好ましくは10～40重量部、必要に応じて脱水作用を増加させるために五酸化二リンを50重量部以下加え、窒素気流下均一に混合する。均一混合物を220℃以下、好ましくは50～220℃で所定時間反応させ、本発明のホモポリマーを得る。

【0061】本発明に用いる炭素数7以上の多環式ジカルボン酸の合成方法としては、既知の合成法を用いることができる。例えばノルボルナン-2, 3-トランスジカルボン酸は、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス：ポリマー・ケミストリー・エディション 10号、3191-3204 (1972) (Jornal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition Vol. 10, 3191-3204 (1972)) 記載の方法を挙げることが出来る。得られた多環式ジカルボン酸は、強酸性溶媒への溶解性を向上させるために、種々の方法により粉碎して使用することが好ましい。たとえば、異物の混入を避ける目的でジェット気流下で粉碎することが好ましい。

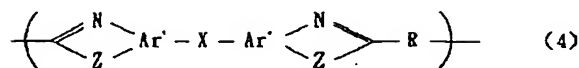
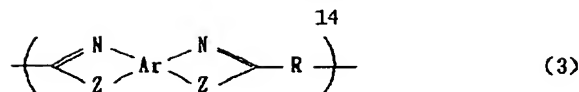
【0062】本発明に用いる4官能性芳香族化合物の合成方法も、既知の合成法を用いることができ、たとえば、米国特許第4533724号に数多く記載されている。

【0063】得られたホモポリマーの還元粘度は、成形品の物性面から3.0dl/g以上であり、好ましくは、4.0dl/g以上である。

【0064】本発明はまた、上記(1)式または式(2)で表される構造単位、および式(3)～(5)

【0065】

【化47】



10 【0066】[式中、R、Ar、Ar'、Z、XおよびAr''は前記と同義である。]で表される3種の構造単位から選ばれる少なくとも1つの構造単位を含有することを特徴とするポリベンゾオキサゾールコポリマーまたはポリベンゾチアゾールコポリマーを提供する。

【0067】前記式(3)または(4)で表される構造単位の原料の1つとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルフィド、ビス(3-カルボキシフェニル)スルフィド、ビス(4-カルボキシフェニル)ケトン、ビス(3-カルボキシフェニル)ケトン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(3-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 6-デカリンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸化合物が挙げられる。また、ジカルボン酸化合物の化合物であるテレフタル酸クロリド等のジカルボン酸ハライド化合物、ジメチルテレフタレート等のジカルボン酸エステル化合物、テレフタル酸ナトリウム塩等のジカルボン酸金属塩、またはジカルボン酸のカルボキシル基がシアノ基に置換したジシアノ化合物（例えば、テレフタロニトリル）等を用いることもできる。

【0068】式(3)または式(4)で表される構造単位のもう一方の原料としては、前記した4官能性芳香族化合物が挙げられ、塩酸、リン酸等の無機酸塩の形態で用いられることが好ましい。

【0069】前記式(5)で表される構造単位の原料としては、一分子縮合型の3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-アミノ安息香酸、3-メルカプト-4-アミノ安息香酸、4-カルボキシ-3'-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニル等が挙げられ、塩酸、リン酸等の無機酸塩の形態で用いられることが好ましい。

50 【0070】本発明のポリベンゾオキサゾールコポリマ

一またはポリベンゾチアゾールコポリマー（以下、コポリマーと略する。）における全ジカルボン酸化合物および全4官能性芳香族化合物は通常等モル配合されるが、必要に応じて一方の成分を多少増減させることができる。例えば、4官能性芳香族化合物1モルに対して、カルボン酸化合物を0.95～1.05モル重合させることが好ましく、より好ましくは0.975～1.025モルである。

【0071】本発明のコポリマーにおいて、全構造単位に対するそれぞれの構造単位の割合は、式（1）または式（2）で表される構造単位が1～99モル%、式

（3）、式（4）および式（5）で表される3種の構造単位から選ばれる少なくとも1つの構造単位が99～1モル%である。

【0072】当該コポリマーの全構造単位に対する、式（3）、（4）および（5）で表される構造単位の割合は、式（3）の構造単位は75モル%以下が好ましく、特に好ましくは70モル%以下であり、式（4）の構造単位は80モル%以下が好ましく、特に好ましくは75モル%以下であり、式（5）の構造単位は80モル%以下が好ましく、特に好ましくは75モル%以下である。それぞれの構造単位の含有率を上記の好ましい範囲とすることにより、透明性の高いコポリマーが得られる。

【0073】本発明のコポリマーは、所望の構造単位の原料化合物を上記の範囲内で、強酸性溶媒中に一括添加し共重合させることによりランダムコポリマーの状態を得ることが出来る。また、予めそれぞれのモノマーを重合させてオリゴマーとした後、オリゴマー同士を共重合させてもよくこの時はブロックコポリマーとして得られる。オリゴマーを調製する際、それぞれの構造単位が好ましくは10個以下、より好ましくは5個以下連続して重合されるように反応条件を調整する。コポリマーのブロック性は透明性と関係があるため、透明性の高いランダムコポリマーが好ましいが上記の範囲であればブロックコポリマーであっても構わない。

【0074】本発明のコポリマーはホモポリマーと同様に、剛直性が高いため通常の溶媒にはほとんど溶解せず、強酸性溶媒の使用が必須である。使用する強酸性溶媒は、前記のものと同じである。強酸性溶媒としては、例えば、ポリリン酸、メタンスルホン酸、クロル硫酸、98%以上の硫酸、フルオロ硫酸等を挙げることができる。原料化合物の溶解性、脱水剤としての働きおよび副反応の抑制という点からポリリン酸を使用するのが好ましい。

【0075】本発明のコポリマーの還元粘度は、成形品の物性面から3.0dl/g以上であり、好ましくは、4.0dl/g以上である。

【0076】当該コポリマーは、共重合成分の種類や配合量等を適宜変えることにより、その物性を調節することができる。

【0077】本発明のポリベンゾチアゾールポリマーまたはポリベンゾチアゾールポリマーは、フィルム、繊維、成形体にした場合、嵩高い構造を有するため透明性が高く、またアゾール骨格を有することから高い耐熱性を有する。本発明のポリマーの透明性は400nm以上の可視光領域における透過率で表すことができ、ポリマーの透過率は70%以上、好ましくは80%以上である。一方、耐熱性は空気中または不活性ガス中における熱分解開始温度によって評価することができ、当該ポリマーは空気中において300℃以上、好ましくは350℃以上の熱分解開始温度を有する。

【0078】本発明のホモポリマーまたはコポリマーから得られるドーブは低下した液晶性（光学異方性）あるいは光学的等方性を示す。液晶性の程度については、米国特許第3671542号に記載されている幾つかの方法を用いて調べることができ、偏光顕微鏡を使用しクロスニコル下静止状態でドーブを観察し、目視判定する方法が簡便である。本発明の嵩高い構造を含有したホモポリマーまたはコポリマーから得られたフィルム、繊維、成形体の透明性は、これらのドーブの低下した液晶性あるいは光学的等方性にも起因しているものと推定される。

【0079】本発明のポリマーはドーブ状態から二軸延伸装置、押し出し装置、紡糸機等の一般的な成形加工装置を使用してフィルム、繊維、成形体等に加工することができる。また、これらのドーブには公知の添加剤、紫外線安定化剤、熱安定剤、顔料等を加えてから、成形加工を行ってもよい。

【0080】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。得られたポリマーの評価法を以下に示す。粘度は、ポリマー0.01gをメタンスルホン酸20mlに溶解し、ウベローデ型粘度計を用い25℃で測定した。透明性は得られたフィルムの400nm以上の可視光領域の透過率を測定し、透過率が70%以上のものを○、50～70%のものを△、50%以下のものを×とした。耐熱性は空気中で熱重量分析を行い、重量減少開始温度から求めた。

【0081】実施例1

攪拌機付き200mlセバブルフラスコに、116%ポリリン酸82重量部、4,6-ジアミノレゾルシノールの塩酸塩6.69重量部、パーヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレン-2,3-トランス-ジカルボン酸7.86重量部、五酸化リン5.74重量部を仕込み、50℃のオイルバスに浸漬した。窒素雰囲気下徐々に200℃まで昇温し、20時間重合した。ドーブの一部を水中に投じ、凝固したポリマーをよく洗浄し乾燥した。得られたポリマーの還元粘度は4.2dl/gであった。また、ドーブを熱プレスし同様に洗浄し、フィル

ムを作製した。得られたポリマーの評価結果を表1に示す。

【0082】実施例2

実施例1のバーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3-トランス-ジカルボン酸7.86重量部を7.07重量部に、更にテレフタル酸0.52重量部を追加した以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの還元粘度は5.7dl/gであった。得られたポリマーの評価結果を表1に示す。

【0083】実施例3

実施例1のバーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3-トランス-ジカルボン酸を1, 4-ジアマンタンジカルボン酸8.71重量部に変更した以外\*

\*は、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの還元粘度は6.5dl/gであった。得られたポリマーの評価結果を表1に示す。

【0084】比較例1

実施例1のバーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3-トランス-ジカルボン酸をテレフタル酸5.22重量部に変更する以外は実施例1と同様に行った。得られたポリマーの還元粘度は18.5dl/gであった。得られたポリマーの評価結果を表1に示すが、得られたフィルムは耐熱性に優れるものの不透明であり光学特性に劣るものであった。

【0085】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
透明性	○	○	○	×
熱分解開始温度 (℃)	400	420	430	600 以上

【0086】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明の高出力構造を含有するホモポリマーまたはコポリマーは、高

透明性と高耐熱性を兼ね備えた新規なポリマーであり、フィルム、繊維、成形材料等に有用である。